

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑦

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-149770

(43)Date of publication of application : 03.07.1987

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C09D 11/00

C09D 11/00

C09D 11/00

C09D 11/16

(21)Application number : 60-290813

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1985

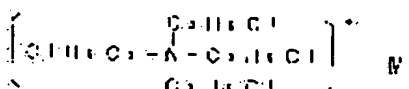
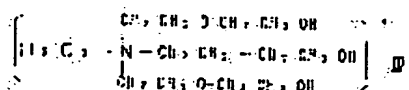
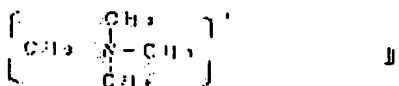
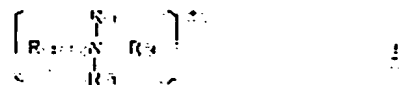
(72)Inventor : MURAKAMI KAKUJI  
SHIMADA MASARU  
ARIGA TAMOTSU  
KAMIMURA HIROYUKI  
NAGAI KIYOFUMI

## (54) WATER BASED INK COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enable normal writing, printing and recording to be conducted, without causing clogging even after suspending its use over a long period of time, by blending a specified dye with a quaternary ammonium as a counter ion.

CONSTITUTION: A water based ink compsn. is obtd. by blending a dye having a sulfo, carboxyl or phenol group as its molecular structure with an ammonium ion of formula I as a counter ion against the dye. In the formula I, R<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are each an unsubstituted or substd. alkyl group. Said alkyl group varies depending on the type and quantity of an org. solvent used in ink and dye species, but has pref. 1 to 4 carbon atoms. When the alkyl group is substituted, an alkyl group partially substituted by a hydroxyl group or halogen is preferably used. Even when the alkyl group does not have one substituent, but more substituents, the effect is not influenced by the number of the substituents. Examples of the ammonium ion of formula I are compds. of formulas II, III, IV, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-149770

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 09 D 11/00

識別記号

101  
PSZ  
PTC  
103  
PTZ

庁内整理番号

A-7016-4J  
B-7016-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月3日

11/16

7016-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 水性インク組成物

⑮ 特 願 昭60-290813

⑯ 出 願 昭60(1985)12月25日

⑰ 発明者	村上 格 二	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発明者	島 田 勝	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑲ 発明者	有 賀 保	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑳ 発明者	上 村 浩 之	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
㉑ 発明者	永 井 希 世 文	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
㉒ 出願人	株式会社リコー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
㉓ 代理人	弁理士 小松 秀岳	外1名	

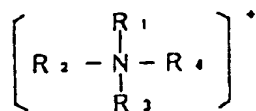
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

水性インク組成物

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 分子構造としてスルホン酸、カルボン酸又はフェノール基を有する染料およびそのカウンターイオンとして下記的一般式を有するアンモニウムイオンを含有することを持つとする水性インク組成物。



[ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は非置換又は置換基を有するアルキル基]

- (2) カウンターイオン中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>が炭素数1~4の非置換又は水酸基あるいはハロゲンで一部置換されたアルキル基である特許請求の範囲(1)項記載の水性インク組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## [技術分野]

本発明は、ボールペン、サインペン、万年筆等の筆記用インク、さらにはペンプロッター、インクジェットプリンター記録針等の印字記録用インクその他スタンプインク等の印鑑用インクとして用いられる水性インク組成物に関する。

## [従来技術]

上記の各種インクに要求される特性は、染料の含有量が十分に高く印字された画像の濃度が高いこと、画像の耐水性、耐光性が十分に高いこと、粘度、表面張力等の物性値が適正な範囲であること、長期間保存しても沈澱を生じたり、物性値が変化したりしないこと、長期間使用を中断した後もペン先やノズルに目詰りを生じることなく、正常な印字ができること等が挙げられる。これらの特性には相反する性質であるものが多い。例えば画像濃度を高めるためにインク中の染料の含有量を高めると、目詰りを生じ易くなったり、保存中に沈澱が生じ易くなってしまう。

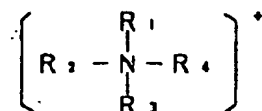
これらの問題を解決するために、従来溶解性の高い染料の選定、染料を良く溶解する有機溶媒の選定、界面活性剤の添加等数多くの対策が行われてきた。これらの対策により一応実用に耐えるインクは開発されているが、画像濃度、耐目詰り性は十分に高いとは言えず、これらの特性の向上が望まれている。

#### 【目 的】

本発明は前述の各種用途において、長期間使用を停止して放置した後にも目詰りを生じず、正常な筆記、印字、記録が可能な水性インクを提供することを目的とするものである。

#### 【構 成】

本発明は上記目的を達成するためになされたもので、分子構造としてスルホン酸、カルボン酸又はフェノール基を有する染料およびそのカウンターイオンとして下記的一般式を有するアンモニウムイオンを含有することを特徴とする水性インク組成物である。



〔ただし、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は非置換又は置換基を有するアルキル基〕

上記のアルキル基はインクに用いる有機溶媒の種類および量、染料種に依存するが特に炭素数 1~4 が好ましい。置換基を有する場合には水酸基あるいはハロゲンで一部が置換されたものが好ましい。これらの置換基は分子中に1種のみでなく複数種あっても効果は変わらない。炭素数が5以上になると染料の水に対する溶解性が悪くなる。又、 $R_1$ ~ $R_4$ のいずれかが水素となったアミン塩も溶解性が悪く、またアミンをインクに用いると悪臭の原因となり易い。

上記染料の具体例としては、カラーインデックス分類によるところの酸性染料、置換染料、および反応性染料が挙げられる。より具体的な例として酸性染料としてはC I アシッドイエロー-17、C I アシッドイエロー-23、C I アシッド

イエロー-42、C I アシッドイエロー-44、C I アシッドイエロー-79、C I アシッドイエロー-142、C I アシッドレッド35、C I アシッドレッド42、C I アシッドレッド52、C I アシッドレッド82、C I アシッドレッド87、C I アシッドレッド92、C I アシッドレッド134、C I アシッドレッド249、C I アシッドレッド254、C I アシッドレッド289、C I アシッドブルー-1、C I アシッドブルー-9、C I アシッドブルー-15、C I アシッドブルー-59、C I アシッドブルー-93、C I アシッドブルー-249、C I アシッドブラック2等がある。

直接染料としてはC I ダイレクトイエロー-33、C I ダイレクトイエロー-44、C I ダイレクトイエロー-50、C I ダイレクトイエロー-86、C I ダイレクトイエロー-144、C I ダイレクトオレンジ26、C I ダイレクトレッド9、C I ダイレクトレッド17、C I ダイレクトレッド28、C I ダイレクトレッド81、C I ダイレクトレッド83、C I ダイレクトレッド89、C I ダイレクトレ

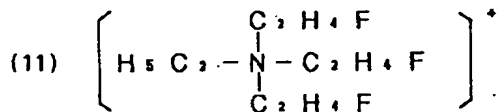
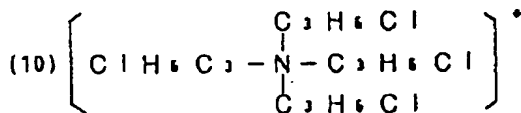
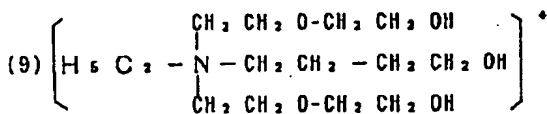
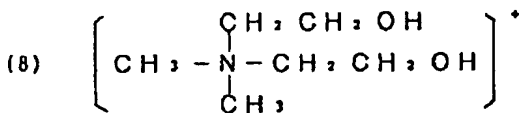
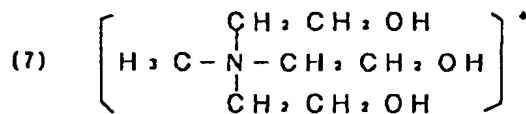
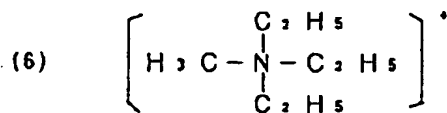
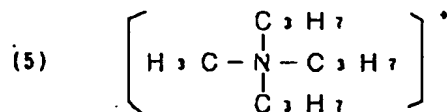
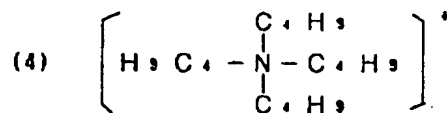
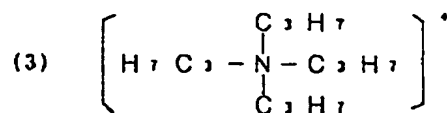
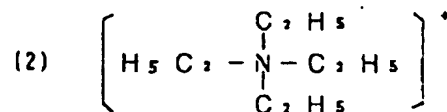
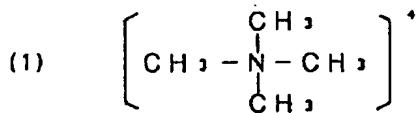
ッド225、C I ダイレクトレッド227、C I ダイレクトブルー-15、C I ダイレクトブルー-76、C I ダイレクトブルー-86、C I ダイレクトブルー-200、C I ダイレクトブルー-201、C I ダイレクトブルー-202、C I ダイレクトブラック19、C I ダイレクトブラック22、C I ダイレクトブラック32、C I ダイレクトブラック38、C I ダイレクトブラック51、C I ダイレクトブラック154 が挙げられ、反応性染料としてはC I リアクティブイエロー-17、C I リアクティブレッド6、C I リアクティブブルー-2 が本発明に用いられる好ましい例である。

上記の染料は一般に市販されているものであるが、これらはナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、遊離酸の型で市販されている。本発明に用いる染料は、染料中のスルホン酸、カルボン酸、フェノール基が遊離酸の型をとっていればそのまま用いることが出来るが、他のナトリウム塩、アミン塩となっている時には、一旦遊離酸型にして用いるか、直接本発明の4級

アンモニウム塩に変換して用いる必要がある。

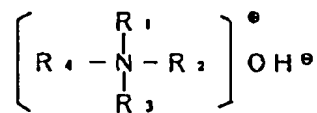
ナトリウム等の塩を遊離酸にするには染料の水溶液に塩酸、酢酸等の酸を加えて生じる染料の沈澱を濾過で分離したり、沈澱を生じない場合には溶媒で抽出する方法が例示できる。他の方法としてイオン交換樹脂により遊離酸にすることもできる。また直接4級アンモニウム塩に変換する方法としてはイオン交換樹脂による方法、染料溶液に4級アンモニウムイオンを加えておいて溶媒抽出を行なう方法等が挙げられる。

カウンターイオンとしてのアンモニウムイオンは4級アンモニウムイオンであり、 $R_1 \sim R_4$ は少なくとも1つの炭素を有する置換された、又は非置換のアルキル基である。具体例としては、



等が挙げられる。

これらの4級アンモニウムイオンを染料のカウンターイオンとするには、染料が遊離酸として得られている時には、水酸化イオンとしてインク中に添加する。すなわち下記的一般式の化合物をインクに添加することにより染料を塩を形成する。



本発明において染料中のスルホン酸、カルボン酸、フェノール基の酸性基のすべてが4級アンモニウム塩となっていることは必要不可欠ではないし、染料に対して当量以上の4級アンモニウムがインク中に含ませることもできる。塩酸等の強い酸で染料を溶液から沈澱させ遊離酸を得たとしても、染料の構造によりすべての酸性基は遊離酸の型にならない場合がある。また所望のpH値にインクを調整するために当量以下又は当量以上の4級アンモニウムの水酸化物を加えなければならない場合がある。また4級アンモニウムイオンの添加量はインク中の硫酸イオン、塩素イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、酢酸イオン等の不純物として含まれる陰イオンの量も考慮して添加しなければならない。本発明においてはこれらの不純物としての陰イオンはインク中 0.1wt%以下にすることが

好ましく、またカウンターイオンとしての4級アンモニウムイオンは、染料中のすべての酸性基から計算される当量の30%以上がインク中に含ませることにより本発明を最も効果的にすることができる。

本発明のインクは溶媒成分として水を使用するものであるが、インク物性を所望の値に調整するため、インクの乾燥を防止するため、染料の溶解性を向上するため等の目的で、下記の水溶性有機溶媒と水とを混合して使用する。

すなわち、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノ

ノエチルエーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類、その他、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルホルムアミド、トリエタノールアミン等である。これらは単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

これらの中で特に好ましいのはジエチレングリコール、ポリエチレングリコール 200~600、トリエチレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドンであり、これらを用いることにより染料の高い溶解性と水分蒸発防止による目詰り防止の効果を得ることが出来る。

インク中の上記水溶性有機溶媒の含有量はインク全重量に対して5~80%の範囲で使用できるが、粘性、乾燥性等から10~60%の範囲で用いることが好ましい。

本発明のインクには上記染料、溶剤の他に下記のような添加剤を加えることができる。

例えば防腐防霉剤としてはデヒドロ酢酸ソー

ダ、ソルビン酸ソーダ、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等が本発明に使用できる。

pH調整剤としては、調合されるインクに影響をおよぼさず、インクのpHを8.0~12.0の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。

その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などがあげられる。

比電気伝導度調整剤としては、例えば、塩化カリウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機塩、トリエタノールアミンなどの水溶性アミンなどがある。

キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナト

リウム、ヒドロオキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどがある。

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどがある。

その他目的に応じて、水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などを添加することができる。

上記の添加物の中で水素イオン以外の陽イオンを含む塩を添加する場合には、添加量を少なくするか、又は陽イオンを水素イオン又は4級アンモニウムイオンに変えてインクに添加し、インク中の陽イオンの総モル数の30以上が4級アンモニウムイオンとなることが好ましい。

本発明においては、染料のカウンターイオン

として上述の4級アンモニウムを用いることにより、長期間使用を中止した後の目詰りが著しく少なくなる。したがって、染料のインク中の含有量を高くすることができるため、画像濃度を高くできる。また一般に耐水性の良い染料は分子量が大きく目詰りし易い特性を有するが、本発明によりこれらの染料をインクに使用することが可能となり、耐水性の改良も行なうことができる。

本発明により目詰り特性が著しく改良される理由は明確ではないが、染料のカウンターイオンとして4級アンモニウムを用いることにより、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール等の多価アルコール類およびそのエーテル類、N-メチル-2-ピロリドンに対する溶解性が向上すること、またはインク中の水分の蒸発を抑制することが考えられる。

つぎに実施例並びに比較例について述べる。

(25℃)、粘度2.15 c.p (30℃)、pH 10.0 (25℃)であった。また、インク中のナトリウム量を発光分析にて測定した結果、テトラプロピルアンモニウムイオンはインク中全陽イオンの74%であることが判った。

このインクを5台のリコー製ワードプロセッサ・リポート5600J用インクジェットプリンタに充填し、印字を行なったところ鮮明な画像が得られた。

得られた画像を水に浸漬して耐水性を調べたところ、画像濃度は浸漬前とほぼ同じであった。また5台のプリンターを20℃、65%RHの室に使用せず、6か月間放置した後、印字を行なったところ、正常な印字が可能であった。

#### 比較例1

実施例1のテトラプロピルアンモニウムハイドロオキシドに代えて水酸化ナトリウムを0.32wt%添加し、差分だけ水を増した処方のインクを作製した。このインクの物性値は表面張力55.5dyne/cm (25℃)、粘度2.10 c.p

#### 実施例1

ダイレクトブラック154 (日本化薬社製)の15wt%水溶液を作製し、この溶液に濃塩酸を加えて液のpH値が0.5となるようにした。生じた沈澱を濾過し、水洗および濾過を4回繰返し、最終的に得られた染料の酸型遊離体を真空乾燥器で乾燥し、固型物として染料を得た。

次にこの酸型染料を用いて下記の処方によりインクを作製した。

染料(酸型)	4 wt%
ジエチレングリコール	10 wt%
トリエチレングリコール	7 wt%
N-メチル-2-ピロリドン	8 wt%
テトラプロピルアンモニウム	
ハイドロオキシド(40wt%水溶液)	
(例示3のイオン) 4.1 wt%	
2-ピリジンチオール-1-	
オキシドナトリウム塩	0.2 wt%
精製水	残 量

インクの物性値は表面張力は55.3dyne/cm

(30℃)、pH 10.1であった。

このインクを用いて実施例1と同様に試験を行なったところ、初期の印字は正常に行われ鮮明な画像が得られたが、6か月放置後は、5台中4台のプリンターでプリンター中に設けられている噴射位置検出装置により噴射位置が設定範囲内に入らないことが検出され、印字ができなかった。

#### 比較例2

実施例1のテトラプロピルアンモニウムハイドロオキシドに代えて、水酸化アンモニウムの3 wt%水溶液をインク中に4.1 wt%添加(実施例1のテトラプロピルアンモニウム、比較例1の水酸化ナトリウムとほぼ同一のモル数を添加)したインクを作製した。このインクの物性値は表面張力55.5dyne/cm (25℃)、粘度2.12 c.p (30℃)、pH 8.8 (25℃)であった。このインクを用いて実施例1と同様に試験を行なったところ、初期の印字は正常に行われ、鮮明な画像が得られたが、6か月後は5台の全部

のプリンターにおいてノズルからインクの噴射が行われず、ポンプの圧力が上昇し、ポンプ圧検知回路により、ポンプの作動が停止してしまい、印字を行なうことができなかった。

### 比較例3

実施例1のテトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイドに代えてトリエチルアミン0.81 wt% (モル濃度はほぼ同量) を添加し、差分だけ水を増した処方インクを作製した。このインクの物性値は表面張力55.8dyne/cm (25℃)、粘度2.13 c.p (30℃)、pH94 (25℃) であった。このインクを用いて実施例1と同様に試験を行なったところ、初期の印字は正常に行われ、鮮明な画像が得られたが、6か月後は比較例2と同様に5台全部のプリンターでノズルが完全に詰ってしまい印字が不可能であった。

### 実施例2

ダイレクトブラック19 (オリエント社ウォーターブラック200L) を実施例1と同様に処理して、酸型の固型物を得た。この染料を用いて下

出したもの、Xは噴出しなかったものである。噴出したものの中で噴出位置で印字可能な範囲であったものは噴射位置を○、範囲を超えたものをXとした。また、実施例2のインク中のテトラメチルアンモニウム塩はインク中の全陽イオンの72%であった。

表-1

カウ ン タ ー イ オ ン	特性	プ リ ン タ ー No.									
		1		2		3		4		5	
		詰り	噴射位置	詰り	噴射位置	詰り	噴射位置	詰り	噴射位置	詰り	噴射位置
実施例2 (テトラメチルアンモニウム)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例4 (ナトリウム)		○	○	○	X	○	○	○	X	○	X
比較例5 (カリウム)		X	-	○	X	○	X	○	X	X	-
比較例6 (シクロヘキシルアミン)		○	X	X	-	○	X	X	-	X	-

### 実施例3

染料ダイレクトブラック154 (酸型)

4 wt%

ジエチレングリコール

15 wt%

記の処方のインクを作製した。

染料 (酸型)

4 wt%

グリセリン

10 wt%

ポリエチレングリコール200

15 wt%

ジエチレングリコールモノアチルエーテル

5 wt%

テトラメチルアンモニウムハイドロ

オキサイド (25%水溶液)

2.9 wt%

デヒドロ酢酸ソーダ

0.5 wt%

精製水

残 量

### 比較例4～6

実施例2のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドに代えてそれぞれ水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、シクロヘキシルアミンをそれぞれテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドと当モル数だけ加えたインクを作製した。

実施例2および比較例4～6を実施例1と同様に6か月放置後の噴出特性を試験した結果を表1に示す。表1において詰りが○のものは噴

N-メチル-2-ピロリドン 10 wt%

ポリエチレングリコール200 5 wt%

テトラプロピルアンモニウム

ハイドロオキサイド (40%水溶液) 4.1 wt%

精製水

残 量

を混合してインクを作製した。

そして、外観が第1図、断面が第2図に示すようなニッケル製ノズル (直径30μm) を用意した。1はノズル孔、2は試験インクを示す。これを用いpH値10.0に調整した炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムの緩衝水溶液を圧力400気圧でヘッドに取付けたノズルから吐出させ、時間当りの吐出量および吐出位置 (ノズルから50mm離れた位置での) を測定した。

そして、上記組成のインクをノズルに1μlマイクロシリンダで付着させ、そのノズルを50℃、25%RHに調整した恒温恒湿器に5日間入れた後、取り出してもとのヘッドに取り付けて乾燥前と同様に緩衝液を噴出させて、その吐出量、吐出位置を測定した。結果を表2に示す。



吐出量が乾燥前よりも2%以上減っているものをX、まったく吐出しないものをXX、吐出量変化が2%未満のものを○とした。また吐出したもののうち吐出位置変化が1mm未満のものを○、1~3mmのものをX、3mm以上のものをXXと判定した。

#### 比較例7~12

実施例3のテトラプロピルアンモニウムハイドロオキシドに代えて、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、水酸化カリウム、テラトベンチルアンモニウムハイドロオキシドを同一モル濃度になるように添加したものをを用いて、実施例3と同様のテストをした。結果を表2に示す。

比較例12は染料が溶解せず、インクの漉過ができず、印字ができない。

#### 実施例4

実施例3のテトラプロピルアンモニウムハイドロオキシドに代えて、テトラエチルアンモ

ニウムハイドロオキシドを用い、他は実施例3と同様にして試験をした。結果を表2に示す。

#### 実施例5

実施例3のテトラプロピルアンモニウムハイドロオキシドに代えてメチルトリエタノールアンモニウムハイドロオキシドを用い他は実施例3と同様にして試験をした。結果を表2に示す。

#### 実施例6

染料ダイレクトブルー86 (酸型)	3 wt%
ジエチレングリコール	15 wt%
エチレングリコールフェニルエーテル	3 wt%
ポリエチレングリコール 200	10 wt%
メチルトリエチルアンモニウムハイドロ オキシド (40%水溶液)	2.0 wt%
精製水	残 量

上記組成のインクを調製した。インク中全陽イオン中の4級アンモニウムイオンは53%であった。

このインクを用いて実施例3と同様の試験をした。結果を表2に示す。

#### 比較例13

実施例6のメチルトリエチルアンモニウムハイドロオキシドに代えて水酸化ナトリウムを用い、同様の試験をした。結果を表2に示す。

#### 比較例14

実施例6のメチルトリエチルアンモニウムハイドロオキシドに代えてシクロヘキシルアミンを用い、同様の試験をした。結果を表2に示す。

#### 実施例7

染料ダイレクトイエロー86 (酸型)	3 wt%
ポリエチレングリコール 200	25 wt%
エチルトリアプロピルアンモニウムハイドロ オキシド (40%水溶液)	2.1 wt%
精製水	残 量

上記組成のインクを調製した。インク中の全陽イオン中4級アンモニウムイオンは68%であ

った。

このインクを用いて実施例3と同様の試験をした。結果を表2に示す。

#### 比較例15

実施例7におけるエチルトリアプロピルアンモニウムハイドロオキシドの代りに水酸化ナトリウムを用い、同様の試験をした。結果を表2に示す。

#### 比較例16

実施例7におけるエチルトリアプロピルアンモニウムハイドロオキシドの代りにトリエチルアミンを用い、同様の試験をした。結果を表2に示す。

#### 実施例8

染料アシッドレッド254 (酸型)	3 wt%
エチレングリコール	10 wt%
ジエチレングリコール	20 wt%
グリセリン	5 wt%
エチルトリエタノールアンモニウム ハイドロオキシド	1.8 wt%

上記組成のインクを調製した。インク中の全陽イオン中4級アンモニウムイオンは93%であった。

このインクを用いて実施例3と同様の試験をした。結果を表2に示す。

#### 比較例17

実施例8におけるエチルトリエタノールアンモニウムハイドロオキシドの代りに水酸化ナトリウムを用い、同様の試験をした。結果を表2に示す。

#### 比較例18

実施例8におけるエチルトリエタノールアンモニウムハイドロオキシドの代りに水酸化カリウムを用い、同様の試験をした。結果を表2に示す。

カウ ンタ 目	特性	ノズル No.									
		1		2		3		4		5	
イオン		結り	位置	結り	位置	結り	位置	結り	位置	結り	位置
ダイ レク ト ラ ク 154	実施例3テトラプロ ビルアンモニウム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例4テトラエチ ルアンモニウム	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○
	実施例5メチルトリ エタノールアンモニ ウム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	比較例7ナトリウム	○	×	○	×	○	×	○	○	×	×
	比較例8アンモニウ	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	比較例9トリエチル アミン	○	×	×	×	×	×	○	×	×	×
	比較例10トリプロ ビルアミン	×	×	○	×	○	×	○	○	○	×
	比較例11カリウム	×	×	○	○	×	×	×	×	○	×
	比較例12テトラベ ンチルアンモニウム	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	実施例8メチルトリ エチルアンモニウム	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
ダイ レク ト ラ ク 154	比較例3ナトリウム	○	×	×	×	○	○	×	×	×	×
	比較例14シクロヘ キシルアミン	○	×	○	×	×	×	×	○	×	×

表-2つづき

カウ ンタ 目	特性	ノズル No.									
		1		2		3		4		5	
イオン		結り	位置	結り	位置	結り	位置	結り	位置	結り	位置
ダイ レク ト イ エ ロ ー 88	実施例7エチルトリ プロビルアルミニウ ム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	比較例15ナトリウ ム	○	×	×	×	○	×	○	○	○	○
	比較例16トリエチ ルアミン	○	○	○	×	×	×	○	×	○	×
ア シ ッ ド 254	実施例8エチルトリ エタノールアルミニ ウム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	比較例17ナトリウ ム	○	×	○	○	○	○	×	○	×	×
	比較例18カリウム	○	×	○	○	○	×	○	×	×	×

#### 【効 果】

本発明のインク組成物は、長期間使用を中止した後の目結りが著しく少なくなる。したがって、インク中の染料の含有量を高くすることができるため画像濃度を高くできる。また一般に耐水性の良い染料は分子量が大きく目結りし易い特性を有するが、本発明によりこれらの染料をもインクに使用することが可能となり、耐水

性の改良を行なうことができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例、比較例のテストに用いたノズルの斜視図、第2図は同断面図を示す。

1…ノズル孔、2…試験インク。

特許出願人 株式会社リコー  
代理人 弁理士 小松 秀 岳  
代理人 弁理士 旭 宏

図 1

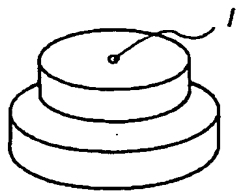
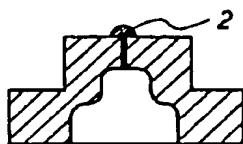


図 2



## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手続完結目録 (自発)

昭和63年8月22日

昭和60年特許願第290813号(特開昭62-149770号, 昭和62年7月3日発行 公開特許公報62-1498号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3(3)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C09D 11/00	101 PSZ PTC 103 PTZ	A-8416-4J B-8416-4J 8416-4J
11/16		

特許庁長官 吉田文毅 殿

## 1. 事件の表示

昭和60年特許願第290813号

## 2. 発明の名称

インクジェット記録用水性インク組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (674) 株式会社リコー

## 4. 代理人

〒107 (電話586-8854)

住所 東京都港区赤坂4丁目13番5号

赤坂オフィスハイフ

氏名 (7898) 弁理士 小松 秀 岳

住所 同上

氏名 (8929) 弁理士 旭 宏

## 5. 補正命令の日付

(自発)

## 6. 補正の対象

明細書中、発明の名称、特許請求の範囲並びに発明の詳細な説明の欄

## 7. 補正の内容

別紙のとおり

方式  
審査本  
願

(別 紙)

(1) 発明の名称を「インクジェット記録用水性インク組成物」と訂正する。

(2) 明細書第1頁第4行以下の特許請求の範囲を下記のとおり訂正する。

「2. 特許請求の範囲

(1) 分子構造としてスルホン酸、カルボン酸又はフェノール基を有する染料およびそのカウンターイオンとして下記的一般式を有するアンモニウムイオンを含有することを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物。



【ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は非置換又は置換基を有するアルキル基】

(2) カウンターイオン中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>が炭素数1~4の非置換又は水酸基あるいはハロゲンで一部置換されたアルキル基である特許請求の範囲(1)項記載のインクジェ

ット記録用水性インク組成物。」

(3) 第2頁第2~5行の「ボールペン…印鑑用インクとして」を「インクジェット記録に」と訂正する。

(4) 同第8行の「各種」を削除する。

(5) 同頁第14行の「ペン先や」を削除する。

(6) 第3頁第9~11行の「前述の…可能な」を「インクジェット記録において、長期間使用を停止して放置した後にも目詰りを生じず、正常な記録が可能な」と訂正する。

(7) 同頁末行の「水性インク組成物」の前に「インクジェット記録用」を加入する。

(8) 第10頁下より第14~18行の「4級アンモニウムが」を「4級アンモニウムイオンを」と訂正する。

(9) 第11頁第3行の「80%以上が」を「80以上を」と訂正する。

(10) 第19頁第11行の「pH 9.4」を「pH 9.4」と訂正する。

(11) 第22頁第18行の「マイクロシリンド」を「マ

イクロシリング」と訂正する。